

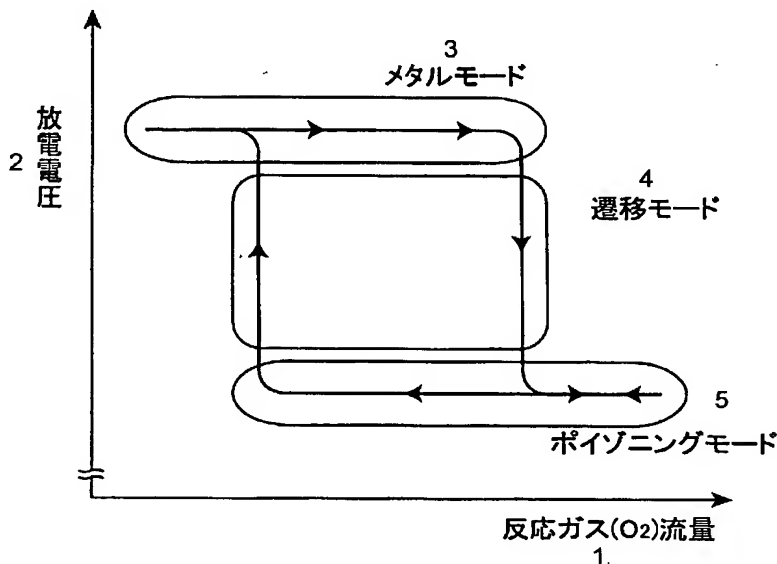
(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/015162 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/08, 14/34, B23B 27/14  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010115  
(22) 国際出願日: 2003年8月8日 (08.08.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-233847 2002年8月9日 (09.08.2002) JP  
特願2002-233848 2002年8月9日 (09.08.2002) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).  
(72) 発明者; および  
(73) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小原 利光 (KO-HARA, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒676-8670 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内 Hyogo (JP). 玉垣 浩 (TAMAGAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒676-8670 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内 Hyogo (JP). 碓 賀 充 (IKARI, Yoshimitsu) [JP/JP]; 〒676-8670 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内 Hyogo (JP).  
(74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号ニチメンビル2階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALUMINA COATING FILM HAVING  $\alpha$ -TYPE CRYSTAL STRUCTURE AS PRIMARY STRUCTURE(54) 発明の名称:  $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法

- 1...FLOW RATE OF REACTION GAS ( $O_2$ )  
2...VOLTAGE OF DISCHARGE  
3...METAL MODE  
4...TRANSITION MODE  
5...POISONING MODE

(57) Abstract: A method for preparing an alumina coating film having an  $\alpha$ -type crystal structure as a primary structure wherein the alumina coating film is formed on a substrate through the sputtering of an aluminum metal in an atmosphere containing an oxidizing gas, characterized in that it comprises a step of forming a film under conditions suitable for the formation of an alumina having  $\alpha$ -type crystal structure as an initial step of the film formation, for example, an alumina having  $\alpha$ -type crystal structure is formed under an electric discharge in a poisoning mode only in the initial step of the film formation. The method allows the film formation with good efficiency of an alumina coating film having an  $\alpha$ -type crystal structure as a primary structure.

(57) 要約: 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、例えば成膜初期のみ、放電状態をポイズニングモードにして $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成するなど、成膜初期段階として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むことによって、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を効

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法

## 技術分野

5       本発明は、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法に関し、詳細には、切削工具、摺動部材、金型等の如き耐摩耗部材に被覆される  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜を効率よく形成することのできる有用な方法に関するものである。また本発明は、上記アルミナ皮膜を、比較的低温域で効率よく  
10   形成することのできる有用な  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方に関するものでもある。

尚、本発明によって得られるアルミナ皮膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

15

## 背景技術

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材として、高速度鋼製や超硬合金製の基材表面に、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜を、  
20   物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の方法で形成したものが用いられている。特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が要求され、例えば前記チタンアルミニウム窒化物（TiAlN）などは、800℃程  
25   度の高温まで安定して前記両特性を維持しうることから、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として

近年多く使用されている。

ところで切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。この様な状況下、上記硬質皮膜のみでは十分な耐熱性を確保できないため、例えば、特許第2742049号公報に示されるように、硬質皮膜を形成した上に、更にアルミナ層を形成して耐熱性を確保することが行われている。

アルミナは、形成される温度によって結晶構造が異なり、基板温度が約500℃以下の場合にはアモルファス構造が主体となり、約500～1000℃の範囲では $\gamma$ 型結晶構造が主体となり、いずれの結晶構造も熱的に準安定状態にある。しかし切削工具の如く、切削時における刃先の温度が常温から1000℃以上にわたる広範囲で著しく変動する場合、アルミナの結晶構造が著しく変化して、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。

ところが、CVD法等を採用して基材温度を1000℃以上に高めた状態で形成される $\alpha$ 型結晶構造（コランダム構造）のアルミナだけは、一旦形成されると、以後は、温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。したがって、切削工具等に耐熱性を付与するには、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナで被覆することが非常に有効な手段とされている。

しかしながら、上述した通り $\alpha$ 型結晶構造のアルミナは、基材を1000℃以上に加熱しなければ形成できないため、適用できる基材に限られる。基材の種類によっては、1000℃以上の高温にさらされると軟質化し、耐摩耗部材用基材としての適性が失われるからである。また、超硬合金の様な

高温用基材であっても、この様な高温にさらされると変形等の問題が生じる。更に、耐摩耗性を発揮する膜として基材上に形成されるTiAlN膜等の硬質皮膜の実用温度域は、一般に最高でも800℃程度であることから、1000℃以上の高温に加熱すると、該皮膜の変質が生じて耐摩耗性が劣化するおそれがある。

こうした問題に対処するため、基板温度をより低温にして $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成することのできる方法が提案されている。例えばO.Zywitzki, G.Hoetzschiらは、高出力(11-17kW)のパルス電源を用いた反応性スパッタリング(Pulsed Magnetron Sputtering)を行えば、750℃でもコランダム構造( $\alpha$ 型結晶構造)の酸化アルミニウム皮膜が形成される旨報告している[「Surf.Coat.Technol.」(86-87 1996 p. 640-647) 参照]。

また特開2002-53946号公報には、格子定数が4.779Å以上5.000Å以下で、膜厚が少なくとも0.005 $\mu$ mであるコランダム構造( $\alpha$ 型結晶構造)の氧化物皮膜を下地層とし、該下地層の上に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ被膜を形成する方法が有効である旨開示されている。

ところでPVD法は、CVD法よりも温和な条件で種々の化合物層を形成しやすく、その中でも、金属ターゲットをスパッタリング蒸発源として使用し、反応性ガス雰囲気中で金属化合物を基材上に形成するスパッタリング法は、様々な種類の化合物層をより容易に形成できることから汎用されている。アルミナ皮膜の形成は、アルミニウム金属ターゲットを用いて、反応性ガスである酸素雰囲気中でスパッタリングさ

せ、基板上にアルミナ皮膜を形成して行われる。

この様な成膜工程におけるスパッタリング時の放電状態は、放電電力を一定とした場合に、酸素ガス導入流量と放電電圧の関係が図 1 に概略的に示す様なヒステリシス曲線を描く。

5 詳細には、図 1 に示す通り、酸素流量を低流量から徐々に増加させると、ある酸素流量で放電電圧が急激に減少し、逆に、酸素流量を高流量から徐々に減少させていくと、ある酸素流量で放電電圧が急激に増加する。

そして上記放電状態は、一般に、図 1 に概示するように、  
10 放電電圧が比較的高く、アルミナ形成において、導入された酸素ガスが、スパッタリングで生じたアルミニウム原子と反応してほとんど消費される状態にあるメタルモードと、放電電圧が比較的低く、導入された酸素ガスが、スパッタリングで生じたアルミニウム原子と反応してなお過剰に存在するため、  
15 アルミニウムターゲット表面も酸化される状態にあるポイズニングモードと、放電電圧がこれらの放電状態の中間値を示す遷移モードとに分類される。

それぞれの放電状態でアルミナの成膜を行うと、放電状態がメタルモードの場合には、成膜速度は速いが、アルミナの  
20 原子比 ( $A1 : O = 2 : 3$ ) よりも A 1 量の比率が高く金属 A 1 を含む皮膜が形成される。また、放電状態がポイズニングモードの場合には、形成される皮膜は金属 A 1 を含有せず、ほぼアルミナのみからなる皮膜が形成されるが、上述の通りアルミニウム金属ターゲット自体も酸化されるため A 1 蒸発  
25 量が少なく、成膜速度は極端に遅くなる。

従って、メタルモードとポイズニンモードのそれぞれの長

所を活かし、金属 A 1 含有量の少ないアルミナ主体の皮膜を、高い成膜速度で効率よく形成すべく、放電状態を遷移モードにして成膜することが試みられている。

しかしながら遷移モードは、上記図 1 に示すように、制御因子の一つである酸素流量の僅かな変化で、急激にメタルモード側またはポイズニングモード側へ大きく変化するため、安定した放電状態を維持することができない。そこで、これまでに、安定した遷移モードを確保すべく下記のような方法が提案されている。

その一つは、酸素流量をほぼ一定とし、放電電圧を制御する方法である。図 2 は、Ar ガスと酸素ガス（いずれも流量一定）中で電圧を変化させてアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングさせたときの、放電電圧と放電電流との関係を示したものである。この場合も、図 2 に概示する如く、上記 3 パタンの放電状態（メタルモード、遷移モード、およびポイズニングモード）が存在するが、図 1 の場合と異なり、放電電圧を適切に制御すれば遷移モードの状態をほぼ安定に維持できることがわかる。

また、遷移モードを安定に維持する他の方法として、特開平 4 - 3 2 5 6 8 0 号公報には、デュアルマグネトロンスパッタリング（DMS）法を採用して成膜する際に、スパッタリングカソードの測定電圧が目標電圧となるよう酸素ガス流量を制御することで、放電状態を遷移モードに調節できることが示されている。更に特開平 4 - 1 3 6 1 6 5 号公報には、成膜室内の反応性ガスの分圧、例えば酸素の分圧を制御することで、放電状態を安定させて膜質の安定な皮膜を得ること

ができる旨示されている。

しかし、この様なアルミナ皮膜形成に適した放電状態を確保できる場合であっても、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナの形成は難しく、 $\gamma$ 型結晶構造のアルミナの混入を避ける  
5 ことができない。特に、生産性を確保すべく成膜速度を高めた場合や、基材等の特性を損なわないよう比較的低温域で成膜を行う場合には、 $\gamma$ 型結晶構造のアルミナが形成されやすい傾向にあり、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を得るには、更なる検討が必要となる。

ところで、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが形成しやすい条件の  
10 範囲内では、皮膜の高硬度化を図ることが難しい。一方、より硬度の高いアルミナ皮膜を得るべく、例えば高いバイアス電圧を印加した場合には、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナと $\gamma$ 型結晶構造のアルミナの混合相となるなど、 $\alpha$ 型結晶構造主体の  
15 アルミナ皮膜が得られない。従って、皮膜硬度のより高い $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を得るには更なる検討が必要となる。

本発明はこの様な事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、基材や前記 T i A l N 等の硬質皮膜上に、優れた  
20 耐熱性を発揮する $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を、基材や装置等に熱的負荷のかからない比較的低温域で効率よく形成したり、より硬度の高い $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することのできる有用な $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法を提供することにある。

25 発明の開示



本発明に係る $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜の製造方法とは、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、成膜初期段階として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むところに特徴を有する（以下「第1の態様」ということがある）。

この様に、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、高速成膜条件に切り替えて成膜を行えば、効率よく $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成できるので好ましい。

10 また、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、低温条件で成膜を行えば、基材や既に形成されている硬質皮膜等の特性を劣化を抑えることができ、また装置に対する熱負荷も低減できるので好ましい。

前記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高速成膜条件で成膜する方法としては、成膜の初期段階に、放電状態をポイズニングモードにして成膜した後、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する方法や、成膜の初期段階で、 $1\text{ nm/min}$ 以下の成膜速度で成膜した後、 $3\text{ nm/min}$ 以上の成膜速度で成膜する方法が、好ましい実施形態として挙げられる。

20 また、前記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、低温条件で成膜する方法としては、成膜初期に、基板温度を $800^\circ\text{C}$ を下回らない温度にして成膜した後、該基材温度を $650\sim 750^\circ\text{C}$ に下げて成膜する方法が、好ましい実施形態として挙げられる。

前記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した

後に、高硬度皮膜の形成可能な条件に切り替えて成膜を行えば、より硬度の高い $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を得ることができるので好ましい。

この様に硬度の高い $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を得る方法として、成膜初期には負のバイアス電圧を基板に印加しないか、若しくは相対的に低いバイアス電圧を基板に印加して成膜した後に、負のバイアス電圧を印加するか若しくは該バイアス電圧の絶対値をより高めて成膜を行う方法が挙げられ、例えば、成膜初期に、絶対値100V以下の負のバイアス電圧を基板に印加して成膜した後、負のバイアス電圧を絶対値200V以上にして成膜することが挙げられる。

また本発明は、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜の製造方法として、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、1回あたりの成膜膜厚を5nm以下として、基板上にアルミナ皮膜を複数回に分けて断続的に形成するところに特徴を有する方法も規定する（以下、「第2の態様」ということがある）。

前記1回あたりの成膜膜厚を、成膜初期は2nm以下とし、成膜中期以降はより厚くすれば、回転機構等の装置への負荷を減少させることができるので望ましい。

本発明を実施する際のより具体的な手法としては、

（a）アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して回転テーブルを設置するとともに、該回転テーブルに基材を固定して、該回転テーブルを回転させながら、基板上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する方法、

(b) アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に  
対峙して回転テーブルを設置するとともに、該回転テーブル  
に遊星回転治具を配置し、該遊星回転治具に基板を固定して、  
回転テーブルおよび遊星回転治具を回転させながら、基板上  
5 にアルミナ皮膜を断続的に成膜する方法、

(c) アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に  
対峙して回転テーブルを設置し、該回転テーブルに遊星回転  
治具を配置するとともに、該遊星回転治具に回転部材を取り  
付け、該回転部材に基材を固定して、回転テーブル、遊星回  
10 転治具および回転治具を回転させながら、基板上にアルミナ  
皮膜を断続的に成膜する方法、

(d) アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に  
対峙して設けられた基材を、スパッタリング方向を横切るよ  
うに往復動させながら、基板上にアルミナ皮膜を断続的に成  
15 膜する方法、

(e) アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に  
対峙して基材を配置すると共に、アルミニウム金属ターゲッ  
トと基材との間にシャッターを設け、該シャッターを開閉さ  
せることにより、基板上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する  
20 方法、

(f) アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に  
対峙して設けられた基材に対し、アルミニウム金属ターゲッ  
トを断続的にスパッタリングすることにより、基板上にアル  
ミナ皮膜を断続的に成膜する方法が挙げられる。

尚、上記(a)～(c)の方法で1回あたりの成膜膜厚を  
25 制御する手法としては、上記回転テーブル、遊星回転治具ま

たは回転部材の回転数を調節して断続的な成膜周期を制御すればよく、前記回転テーブルは3 r p m以上の回転数で回転させることが好ましく、また、前記遊星回転治具は20 r p m以上の回転数で回転させることを好ましい実施形態とする。

5      また、上記（d）の方法では往復動周期、上記（e）の方法ではシャッターの開閉周期、上記（f）の方法では断続的なスパッタリング周期を適宜調節することで、断続的な成膜周期を制御することができると考えられる。

#### 10      図面の簡単な説明

図1は、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングしたときの、酸素導入流量と放電電圧との関係を概略的に示した図である。

15      図2は、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングしたときの、放電電圧と放電電流との関係を概略的に示した図である。

図3は、本発明を実施する為に構成される装置例を示す概略説明図（上面図）である。

20      図4は、本発明を実施する為に構成される装置の他の例を示す概略説明図（上面図）である。

図5は、本発明を実施する為に構成される装置の他の例を示す概略説明図（上面図）である。

図6は、本発明を実施する為に構成される装置の他の例を示す概略説明図（上面図）である。

25      図7は、本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

発明を実施するための最良の形態

(1) 第1の態様について

本発明者らは、前述した様な状況の下、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングする方法を採用し、基材や硬質皮膜、装置等に対する熱負荷の少ない条件で、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜（以下、単に「 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜」ということがある）を、効率よく形成するための方法について研究を進めた。その結果、特に成膜初期の成膜条件を制御すればよいことを見出し、上記本  
5 発明に想到した。

即ち、成膜初期に、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜し、下地として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の成膜条件として、(i)より生産性を高めるための条件や、(ii)基材等の特性を維持するために  
15 設定する低温条件、または(iii)硬度のより高いアルミナ皮膜を生成するための製造条件に切り替えても、確実に $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜を形成させることができ、その結果、 $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜を高速で効率よく成膜したり、基材や既に形成されている硬質皮膜、装置等に対する熱負荷を抑えて  
20 成膜したり、または、硬度のより高い $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜が得られることがわかった。

尚、成膜初期に形成する前記「 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ」は、少なくとも1nm程度形成されていることが望ましい。

この様にして $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜が効率よく形成される  
25 機構は定かではないが、成膜の初期段階で、基板上に $\alpha$ 型構造のアルミナ結晶核を下地として形成しておけば、その後、

製造条件を多少変更したとしても、既に形成されている $\alpha$ 型構造の結晶核をベースとして引き続き $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長するため、 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜が効率よく形成されることが考えられる。

5       そして本発明者らは、この様な成膜機構を有効に活かすため、成膜初期の $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件、および成膜中期以降の成膜条件について具体的に検討した結果、特に、下記（I）～（III）に示す方法で行うことが有効であることをつきとめた。即ち、

10       （I）成膜中期以降に成膜速度を高めて成膜する場合

（I-1）成膜初期に、放電状態をポイズニングモードにして $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成した後、より高速で成膜を行うべく、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する。

15       （I-2）成膜初期に、 $1\text{ nm/min}$ 以下の成膜速度で成膜して $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを確実に形成した後、より高速で成膜を行うべく、 $3\text{ nm/min}$ 以上の成膜速度で成膜する。

（II）成膜中期以降に基板温度を下げて成膜する場合

20       成膜初期に、 $800^{\circ}\text{C}$ を下回らない基板温度で $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成した後、基板温度を $650\sim 750^{\circ}\text{C}$ にして成膜する。

（III）硬度のより高い $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜を形成する場合

25       成膜初期には、負のバイアス電圧を印加しないか、印加する場合でも $\alpha$ 型結晶構造以外の結晶相が形成されないよう負

のバイアス電圧を制御しながら印加して $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成した後、負のバイアス電圧を印加するか、若しくは絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加して成膜を行う。

5 以下では、上記（I）～（III）の方法が好ましい理由について詳述する。

まず本発明者らは、上記（I-1）の方法に関し、前掲の公知技術に基づいて、放電状態をポイズニングモードにして $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜上へのアルミナ皮膜形成を試みた。その結果、  
10 前述した通り、基材温度を約 $760^\circ\text{C}$ として成膜を行うと $\alpha$ 型主体アルミナは形成されるものの、成膜速度が極端に遅く実用性に欠いている。一方、成膜速度を高めるため、放電状態を遷移モードまたはメタルモードにして成膜を行うと、形成されるアルミナ皮膜は、実質的に $\gamma$ 型のみの結晶構造、若  
15 しくは $\gamma$ 型を多量に含む $\alpha$ 型との混合結晶構造となり、本発明で意図する皮膜が得られない。

そこで本発明者らは、成膜時の放電状態と形成されるアルミナ皮膜の結晶構造との関係を追究したところ、成膜初期段階のみをポイズニングモードで行い、下地として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の放電状態を、  
20 より高速で成膜することのできる遷移モードまたはメタルモードに切り替えても、確実に $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜を形成できることがわかった。これは、成膜初期時に下地として $\alpha$ 型構造のアルミナ結晶核が形成しているため、その後、 $\alpha$ 型結  
25 晶構造のアルミナが形成されにくい遷移モードまたはメタルモードに切り替えても、既に形成されている $\alpha$ 型構造の結晶

核をベースとして引き続き $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長していくためと考えられる。

先に述べた様に、ポイズニングモードでの成膜は長時間を要するが、本発明では、上記の通り成膜初期段階のみをポイズニングモードで成膜し、成膜中期以降は、より成膜速度の速い遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜するので、全成膜時間は著しく短縮される。

また、成膜の初期段階から放電状態を遷移モードにして成膜する場合には、基板温度を約800℃以上にしなければ $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成することは困難であるが、上記(I-1)の方法でアルミナ皮膜を形成する場合には、成膜中期以降の基板温度が700℃を下回らない様に制御すれば、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを確実に形成することができ、基材や装置等への熱負荷も低減できることがわかった。

尚、メタルモードでの成膜は、上述した通り、アルミナ皮膜に金属アルミニウムが混入し易いので、成膜中期以降の成膜は、放電状態を遷移モードにして行うことが好ましい。

次に上記(I-2)の方法について述べる。放電状態が遷移モードまたはメタルモードの場合であっても、放電電力を小さくして成膜速度を低下させ、より温和な条件で成膜を行えば、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成させることができる。しかし、全成膜工程を通してこの様な成膜速度でアルミナ皮膜を形成するのでは、生産効率が非常に悪く実用的でない。そこで、成膜初期のみ1nm/min以下の成膜速度で成膜して $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを確実に形成し、その後、成膜速度を3nm/min以上に速めて成膜したところ、一貫し



て  $1 \text{ nm/min}$  以下の低速度で成膜する場合とほぼ同様に、  
純粋な  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜を得ることができた。

これは、成膜初期に  $\alpha$  型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その後、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナが  
5 形成されにくい高速成膜条件に切り替えて成膜を続けた場合でも、既に形成されている  $\alpha$  型構造の結晶核をベースとして、引き続き  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが成長するためと考えられる。

成膜初期の成膜速度を  $0.5 \text{ nm/min}$  以下とすれば、  
10 下地となる  $\alpha$  型結晶構造のアルミナをより確実に形成することができる。また、成膜中期以降の成膜速度を  $10 \text{ nm/min}$  以上とすれば、より効率よく成膜できるので望ましい。  
尚、(I-2) の方法を実施する際の放電状態は特に限定されないが、効率よく成膜するには遷移モードまたはメタルモード  
15 ドを採用するのが好ましく、上述した通り、金属アルミニウム含有量の極力少ないアルミナ皮膜を形成するには遷移モードで成膜することが望ましい。

次に上記 (II) の方法について述べる。成膜初期に基板温度を高めると、放電状態が遷移モードやメタルモードであっても、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナが形成され易い。そこで本発  
20 明者らは、成膜初期のみ基板温度を高めることによって  $\alpha$  型結晶構造のアルミナを下地として形成し、その後に基板温度を下げて成膜を行ったところ、確実に  $\alpha$  型主体アルミナ皮膜が形成されることを知った。この場合も、成膜初期段階で  $\alpha$   
25 型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その後に、基板温度を下げて  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが形成

されにくい条件に切り替えても、既に形成されている $\alpha$ 型構造の結晶核をベースとして、引き続き $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長するものと考えられる。

5 具体的には、初期の成膜を、基板温度が $800^{\circ}\text{C}$ を下回らない温度、より好ましくは $850^{\circ}\text{C}$ 以上で行うと確実に $\alpha$ 型主体アルミナを形成できるので好ましく、またその上限は、本発明の目的に照らして $1000^{\circ}\text{C}$ 未満に抑えるべきである。

10 この様に成膜の初期段階で $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の基板温度を約 $650\sim 750^{\circ}\text{C}$ に低下させたとしても、確実に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成することができ、基材や既に形成された硬質皮膜、更には装置等への熱的負荷を低減し得る他、加熱機構もより簡素化できる。尚、成膜中期以降の成膜温度が低すぎても、 $\gamma$ 型結晶構造のアルミナの比率が高くなることから、基板温度  
15 を $700^{\circ}\text{C}$ 以上にして行うことが望ましい。

(II)の方法を採用する際の放電状態も、特に限定されないが、効率よく成膜するには遷移モードまたはメタルモードを採用するのが好ましく、また前記と同様の理由で、金属A  
1 含有量の極力少ないアルミナ皮膜の形成には、遷移モード  
20 での成膜が有用である。

次に上記(III)の方法について述べる。前記(I)および  
(II)の方法で成膜を行うにあたっては、いずれも基板にバイアス電圧を印加することなく成膜を行った。例えば、上記  
(I-1)の方法で得られた皮膜の硬さを後述するナノイン  
25 デンテーション法で評価したところ、約 $22\sim 23\text{ GPa}$ であった。

本発明者らは、硬度のより高い $\alpha$ 型主体アルミナを得るべく様々な成膜条件について検討したところ、特に、成膜中に負のバイアス電圧を印加することが有効であることがわかった。即ち、高硬度皮膜を得る方法として、具体的に、形成するアルミナ皮膜の緻密化を図ることや、形成する皮膜に圧縮応力を付与することが挙げられるが、この様にアルミナ皮膜の緻密化等を図るにあたっては、成膜中に負のバイアス電圧を印加するのが有効なのである。これは、負のバイアス電圧を印加すると、成膜中の皮膜が、バイアス電圧に相当するエネルギーのイオンのボンバードメントを受けながら成長するために、成長する皮膜が緻密化したり、皮膜が有する圧縮応力が高くなる作用によると考えられる。

まず本発明者らは、全成膜工程において、絶対値で300Vの負のバイアス電圧を印加しながら成膜を行って、アルミナ皮膜を形成し、該皮膜の硬度を調べた。尚、アルミナ皮膜は絶縁性の皮膜であるので、バイアス電圧は10kHz以上の高周波数で間欠的に印加した（以下、実施例を含めて、この様にバイアス電圧を間欠的に印加した）。上記の様にして得られた皮膜は、硬度が約27GPaと高いものであったが、該アルミナ皮膜の結晶構造が少量の $\gamma$ 型を含むものであることをX線回折で確認した。

そこで本発明者らは、前記（I-1）の方法において、まずバイアス電圧を印加することなく $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜を形成した後、絶対値300Vの負のバイアス電圧を基板に印加する以外は条件を一定にして成膜を行ったところ、X線回折では $\alpha$ 型結晶構造のみが観察され、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミ

ナ皮膜が形成されていることを確認した。また硬度も約 26 GPa と高い値であった。

該方法 (III) においても、成膜初期段階で  $\alpha$  型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その後に、負のバイアス電圧を印加するか、若しくは絶対値のより大きい負のバイアス電圧を印加するといった  $\gamma$  型アルミナの形成されやすい条件に切り替えても、既に形成されている  $\alpha$  型構造の結晶核をベースとして、引き続き高硬度の  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが成長するものと考えられる。

即ち、アルミナ皮膜の形成において、成膜初期に負のバイアス電圧を印加しないか、印加する場合でも  $\alpha$  型結晶構造以外の結晶相が形成されないよう負のバイアス電圧を制御しながら印加して  $\alpha$  型結晶構造のアルミナを形成する工程と、それ以後に、負のバイアス電圧を印加するか、若しくは絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加して高硬度の  $\alpha$  型アルミナを形成する工程を含めばよいことを見出した。

尚、本発明者らの実験では、アルミナ皮膜の形成において、成膜初期に  $\alpha$  型アルミナを形成するには、負のバイアス電圧を絶対値 100 V 以下 (バイアス電圧の印加なしの場合を含む) にして成膜するのが好ましく、成膜途中から、絶対値 200 V 以上の負のバイアス電圧を印加して成膜すれば、高硬度とするのに好適であった。

しかし上記バイアス電圧の好適範囲は、装置の構成や他の諸条件によって変動し得ることから、上記数値範囲に制限されるものでなく、上述の通り、成膜初期に負のバイアス電圧を印加しないか、印加する場合でも  $\alpha$  型結晶構造以外の結晶

相が形成されないよう該バイアス電圧を制御しながら印加して $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成し、その後に、負のバイアス電圧を印加するか、若しくは絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加して高硬度の $\alpha$ 型アルミナを形成すればよい。

5 上記方法（III）において、成膜時の放電状態は特に限定されないが、皮膜形成の高速化や成膜温度の低温化を併せて図るには、上記（I）および（II）の方法と組み合わせてもよい。

例えば、上記（I-1）の方法を採用し、バイアス電圧を  
10 印加せずにポイズニングモードで $\alpha$ アルミナ結晶成長を促進し、その後に、放電状態をポイズニングモードから遷移モードにかえ、遷移モードで $\alpha$ アルミナ結晶の成長を確実にした後、同一の放電状態（即ち、遷移モード）を維持しながら負のバイアス電圧を印加すれば、高硬度の $\alpha$ 型主体アルミナ  
15 を効率良く形成することができる。

本発明にかかる方法は、放電電圧を変化させて放電状態を制御する他、酸素流量や酸素分圧、放電電力、放電電流等のその他の因子を制御して放電状態を制御する場合など、あらゆる方法で放電状態を制御した場合にも適用することができる。  
20 る。また、本発明法を適用することのできるスパッタリング法としては、パルスDCスパッタリング法その他、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等が挙げられる。

## （2）第2の態様について

25 本発明者らは、酸素を導入して基材上に結晶質のアルミナ皮膜を形成する際に、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を、

比較的低温で効率よく確実に製造すべく、様々な角度から検討を行った。

その結果、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して設けられた基材に、連続的にスパッタリングを行って成膜する場合には、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が得られにくい、成膜を複数回に分けて断続的に行う場合には、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が得られ易いことを見出し、上記断続的に成膜するための具体的な手法を確立した。

更に、本発明者らは、断続的に成膜を行うときの一回あたりの成膜膜厚も、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の形成に重大な影響を及ぼすことを見出した。以下、第2の態様において $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成するために定めた各条件について詳述する。

本発明者らは、Arと共に酸素ガスを含む酸化性雰囲気下で、放電状態を比較的高速でアルミナ皮膜を形成することのできる遷移モードに設定して次の様な実験を行った。

まず、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して基材を配置し、該基材に向けて連続的にスパッタリングを行って成膜した。その結果、得られたアルミナ皮膜の結晶構造はほぼ $\gamma$ 型のみとなり、 $\alpha$ 型結晶構造は確認されなかった。次に、後述する図3～5に示すように回転テーブル3等をアルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して設置し、該回転テーブル3等に基板を固定し、回転テーブル3等を回転させながら、断続的に成膜を行った場合には、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナの形成が確認された。

この様に、断続的に成膜することで $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが形成される機構は定かではないが、上記実験結果や、同一の基板温度条件下では、放電状態が遷移モードである場合の方がポイズニングモードである場合よりもアルミナが形成されにくいという事実から、次の様な機構が考えられる。

放電状態がポイズニングモードの場合には、スパッタリング蒸発源（ターゲット）から蒸発するアルミニウム原子の量に対して過剰量の酸素が存在するのに対し、遷移モードでは、アルミニウム原子とアルミナを形成するのに必要最小限量の酸素が存在する状態にあると考えられ、放電状態が遷移モードの場合であっても、金属アルミニウムを含まないアルミナ皮膜を形成できることは上述した通りである。

しかし上記実験結果に示される通り、放電状態を遷移モードとし、スパッタリングカソードと基材を静止対向させて連続的に成膜した場合には、得られるアルミナ皮膜は $\gamma$ 型結晶構造のみとなっているのに対し、放電状態を遷移モードとし、成膜を行う工程と成膜を行わない工程を交互に複数回繰り返して断続的に成膜を行った場合には、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナの形成が確認されている。この様な現象が生じる理由として、断続的に成膜を行った場合には、ポイズニングモードに近い成膜環境が確保されていることが考えられる。

即ち、断続的に成膜する場合、スパッタリングカソードと基材が対面し、基材上にアルミナ皮膜が形成されている間は、スパッタリングカソードと基材を静止対向させて連続的に成膜しているときと同じ状態にあるが、成膜が行われていない間は、成膜直後の皮膜が装置内に供給される酸素ガスに曝さ

れ、酸素供給が行われているものと考えられる。即ち、放電状態をポイズニングモードとした場合と類似の酸素過剰雰囲気曝されること、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に有効に作用したものと考えられる。

5 本発明では、この様に成膜を行わない期間が必要であり、成膜期間に対して成膜を行わない期間を長くすれば、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナがより形成されやすく、成膜を行わない期間として、少なくとも成膜時間と同程度の時間を確保するのがよいことも分かった。

10 更に本発明者らは、1回あたりの成膜膜厚が得られるアルミナ皮膜の結晶構造に及ぼす定量的な関係を調べたところ、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成するには、1回あたりの成膜膜厚を5 nm以下とする必要があることがわかった。1回あたりの成膜膜厚が5 nmを超えると、 $\gamma$ 型結晶構造の割合が増加し $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が得られなく  
15 なる。その理由は、1回あたりの成膜膜厚が厚すぎると、非成膜時における皮膜への酸素供給が不十分になるためと考えられる。

更に本発明者らは、平均成膜速度が同じ場合でも、1回あ  
20 たり成膜膜厚をより薄くすれば、 $\alpha$ 型結晶構造の占有率のより高いアルミナ皮膜を形成できることを見出した。好ましくは1回あたりの成膜膜厚を2 nm以下に抑えれば、アルミナ皮膜は $\alpha$ 型結晶構造がほぼ全域を占め、 $\gamma$ 型結晶構造が極僅かに存在する程度となり、より好ましくは1回あたりの成  
25 膜膜厚を1 nm以下とすれば、実質的に $\alpha$ 型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜を形成できることが確認された。



この様に、1回あたりの成膜膜厚が薄いほど、実質的に $\alpha$ 型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜が形成されやすいが、1回あたりの成膜膜厚が少なすぎると、所望の膜厚のアルミナ皮膜を形成するのに時間がかかるため、生産性の観点からは、1回あたりの成膜膜厚は約0.3 nmが下限値となる。

次に本発明者らは、成膜初期と成膜中期以降で1回あたりの成膜膜厚を変化させる実験を行った。その結果、成膜初期における1回あたりの成膜膜厚を2 nm以下に抑えて成膜を行えば、成膜中期以降における1回あたりの成膜膜厚を5 nm以下の範囲内で増加させた場合でも、 $\alpha$ 型結晶構造のより高占有率なアルミナ皮膜を形成できることが判明した。この様に成膜中期以降の1回あたりの成膜膜厚を増加させる方法は、後述する回転機構等の装置への負荷を減少させることができるので望ましい。また、この様な方法で製造する場合、成膜中期以降の成膜速度を高めることができるため、成膜効率を高める観点からも好ましい。

上記機構は、成膜初期における1回あたりの膜厚を薄くすればするほど $\alpha$ 型結晶構造の占有率が増大し、当該高占有率の下地層が形成されると、その上に形成される1回あたりの成膜膜厚を増加させて断続的に成膜を続けた場合にも、既に形成されている $\alpha$ 型構造リッチな結晶核をベースとして $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長しやすくなるためと考えられる。

上記の通り断続的にアルミナ皮膜を成膜する具体的な手法としては、次の様な方法が挙げられる。まず、図3～5に示すように、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して設置した回転テーブル等に基材を固定し、該回

転テーブル等を回転させることで、基板を回転させながらアルミナ皮膜を断続的に成膜する方法が挙げられる。

(a) 図 3 は、アルミニウム金属ターゲット 6 のスパッタリング方向に対峙して回転テーブル 3 を設置するとともに、該  
5 回転テーブル 3 に基材 2 を固定して (図 3 では、回転テーブル 3 上に基材保持治具 7 を取り付け、該基材保持治具 7 に基材 2 を固定している)、該回転テーブル 3 を回転させながらスパッタリングを行って、基板 2 上にアルミナ皮膜を断続的に成膜するための装置を示している。この様にアルミニウム金  
10 属ターゲット 6 の前方で、基材 2 を回転させ、該基材 2 がターゲットと対面しているときのみ成膜されるようにすることで、成膜を行わない期間を設けることができ、断続的な成膜を実現できる。

(b) また図 4 は、アルミニウム金属ターゲット 6 のスパッタリング方向に対峙して回転テーブル 3 を設置するとともに  
15 該回転テーブル 3 に遊星回転治具 4 を配置し、該遊星回転治具 4 に基板 2 を固定して、回転テーブル 3 および遊星回転治具 4 を回転させながら、基板 2 上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する方法を実現するための装置を示している。図 4 に示  
20 す通り、回転テーブル 3 を回転させるとともに、遊星回転治具 4 を回転させれば、遊星回転治具 4 は自転しながら公転することになり、前記図 3 に示す例よりも 1 回あたりの成膜時間を短縮して 1 回あたりの成膜膜厚を薄くすることができる。

(c) 図 5 は、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリ  
25 グ方向に対峙して回転テーブル 3 を設置し、該回転テーブル 3 に遊星回転治具 4 を配置するとともに、該遊星回転治具 4

に回転部材 8 を取り付け、該回転部材 8 に基材 2 を固定して、  
回転テーブル 3、遊星回転治具 4 および回転治具 8 を回転さ  
せながら、基板 2 上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する方法  
を実現するための装置を示している。

5 この方法では、前記図 4 に示す回転テーブル 3 と遊星回転  
治具 4 の組み合わせによる自転と公転に加えて、遊星回転治  
具 4 に取り付けた回転治具 8 の回転も加わるため、図 4 に示  
す例よりも、1 回あたりの成膜時間を更に短縮することがで  
10 き、1 回あたりの成膜膜厚を極めて薄くすることが可能とな  
る。

尚、本発明では、上述の通り 1 回あたりの成膜膜厚を 5 n  
m 以下とすることを必須要件とするが、上記図 3 ~ 5 に示す  
方法で断続的に成膜する場合の 1 回あたりの成膜膜厚は、上  
記回転テーブル 3、遊星回転治具 4、または回転部材 8 の回  
15 転数を調節することで容易に制御することができる。前記回  
転テーブル 3 の回転数は、3 r p m 以上の回転数で回転させ  
ることが好ましく、より好ましくは 6 r p m 以上の回転数で  
回転させる。また、前記遊星回転治具 4 は、20 r p m 以上  
の回転数で回転させれば、1 回あたりの成膜膜厚を薄くする  
20 ことができ、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナが形成されやすいので  
好ましい。前記遊星回転治具 4 のより好ましい回転数は 40  
r p m 以上である。

尚、図 3 ~ 5 に示す装置は、基板等を加熱するため、壁面  
に加熱用ヒータ 5 を 2 箇所には設けているが、更に該壁面ヒー  
25 タを追加して設置してもよく、また、後述する実施例で用い  
る装置に示すとおり、加熱装置として更に、回転テーブルの

ほぼ中央にセンターヒータを設ければ、形成された直後のアルミナ皮膜中の原子が輻射熱により活性化され、非成膜期間中に雰囲気中の酸素等との反応が促進され、結晶化も促進されることが考えられるので好ましい。

5       また、図3～5では、スパッタリングカソードを2箇所にて設けているが、必要に応じて、1台のスパッタリングカソードのみを用いて成膜を行ってもよいし、更にスパッタリングカソードを設置して3箇所以上でスパッタリングさせるようにしてもよい。

10       (d) 断続的にアルミナ皮膜を形成するその他の方法として、図6に示す如く、装置（真空チャンバー）11内のアルミニウム金属ターゲット12のスパッタリング方向に対峙して設けた可動テーブル13に基材14を固定し、スパッタリング方向を横切るように可動テーブル13を往復動させながら、  
15       基板上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する方法が挙げられる。この方法は、可動テーブルがほぼ中央のスパッタリング範囲内に位置するときは、基板上に成膜されるが、スパッタリング範囲外の両端部分に移動したときは、成膜が行われず、上述した酸素ガスによる曝露効果を享受するしくみとなっており、基板をスパッタリング方向に対してほぼ垂直に繰り返し  
20       平行移動することで、成膜期間と非成膜期間を交互に繰り返すことができる。1回あたりの成膜膜厚の制御は、可動テーブル13の往復移動速度を変えることで自在にコントロールすることができる。

25       (e) また、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して設けられた基材との間にシャッターを配置し、

該シャッターをスパッタリング方向に垂直に開閉させながら  
基板上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する方法が挙げられる。  
該方法では、シャッターの開閉時間や開閉周期を制御すること  
によって、1回あたりの成膜膜厚を任意に制御することが  
5 できる。

(f) 更に別の方法として、アルミニウム金属ターゲットの  
スパッタリング方向に対峙して設けられた基材に対し、断続  
的にスパッタリングさせながら、基板上にアルミナ皮膜を断  
続的に成膜する方法も有用な方法として挙げられる。この場  
10 合には、1回あたりの放電時間等を制御することによって、  
1回あたりの成膜膜厚を本発明の規定範囲内とすることがで  
きる。

本発明では、その他の成膜条件について特に規定しないが、  
スパッタリング時の放電状態は、上述の通り、遷移モードと  
15 するのが、成膜速度を高めて金属アルミニウムの含有しない  
アルミナ皮膜を形成する上で大変有効である。放電状態を遷  
移モードとするには、放電電圧を変化させて放電状態を制御  
する他、酸素流量や酸素分圧、放電電力、放電電流等のその  
他の因子を制御すればよい。

20 本発明は、金属アルミニウムを含有しないアルミナ皮膜の  
形成を目的とするのみならず、上述の通り、非成膜期間の酸  
素曝露効果を得るためにも、成膜を酸化性ガス含有雰囲気下  
で行うことを前提とするものである。しかし、ガス組成等の  
詳細についてまで限定するものでなく、Ar 雰囲気中に酸素  
25 ガスを供給して酸素分圧を高める他、Ar 雰囲気中に  $O_3$  や  $H_2O_2$  を供給する方法が挙げられる。

また、本発明法を適用することのできるスパッタリング法としては、パルスDCスパッタリング法その他、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等が挙げられる。

5 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

10 即ち、下記第2の態様に関する実施例では、アルミナ皮膜の形成を回転テーブル等を用いて行っているが、本発明はこれに限定されるものでなく、上述したようなシャッター機構を有する装置で行ったり、断続的にスパッタリングすることで行うことも勿論含まれる。

15

## 実施例

### <第1の態様における方法(I)、(II)に関する実施例>

実施には、サイズが12.7mm×12.7mm×5mmで超硬合金製の基材を、鏡面研磨(Ra=0.02μm程度)  
20 し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄して乾燥させた後、予めアーキイオンプレーティング法でCrN皮膜を形成したものをを用いた。

本実施例では、上記CrN皮膜の酸化およびα型主体アルミナ皮膜の形成を、図7に示す如く、マグネトロンスパッタ  
25 リングカソード、ヒータ、基材回転機構等を備えた真空成膜装置[(株)神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機]を用いて、次の

様にして行った。

即ち、試料（C r N皮膜の被覆された超硬合金製基材）2  
を装置1内の回転テーブル3上の遊星回転治具（基材ホル  
ダ）4にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気し  
5 た後、表1に示す成膜初期の基板温度となるまでヒータ5で  
試料を加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、  
装置1内に酸素ガスを導入し、試料表面のC r N皮膜を酸化  
して、 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜形成用の基板とした。

次に、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を前記酸化  
10 層上に形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素  
雰囲気中で、図7に示したスパッタリングカソード6にアル  
ミニウム金属ターゲットを装着した後、パルスDCスパッタ  
リング法で行った。尚、後述する本発明例2は、1台のスパ  
ッタリングカソード6を用いて放電を行い、その他の実施例  
15 は、2台のスパッタリングカソード6を用いて行った。また  
放電電力は、1台のスパッタリングカソード6につき約2～  
3．2 kWとし、後述する本発明例3での成膜初期のみ、ス  
パッタリングカソード6の放電電力を1台につき約300 W  
とした。

20 成膜中、Arガス流量は120 s c c mで一定とし、酸素  
ガス流量および放電電圧は、所定の放電状態となるよう適宜  
調節した。即ち成膜中は、所定の放電状態とすべく、ターゲ  
ットのスパッタリング表面から約20 m m離れて位置するプ  
ラズマ発光分光分析装置で蒸発ガスの分析を行い、アルミニ  
25 ウムと酸素の発光強度を目安として放電電圧を調節した。ま  
た成膜は、前記図7に示すように基材テーブル3および遊星

回転治具（基材ホルダ）４を回転させながら行った。成膜時の放電状態、基板温度、成膜初期および成膜中期以降の成膜時間は、表１に示す通りである。

- この様にして形成されたアルミナ皮膜の膜厚を、シリコン
- 5 基板上で段差を測定して求めた。またアルミナ皮膜の表面を、薄膜X線回折分析（薄膜XRD分析）を行って結晶構造を特定した。 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成の程度は、X線回折測定結果から、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを示すピークおよび $\gamma$ 型結晶構造のアルミナを示すピークの有無を調べて判断した。
- 10 これらの結果を、成膜条件とともに表１に併記する。



表 1

	成膜初期			成膜中期以降			全成膜時間	成膜速度※2 (nm/min)	アルミナ膜厚 (μm)	結晶構造
	放電状態	基板温度 (℃)	成膜時間	放電状態	基板温度 (℃)	成膜時間				
比較例 1	ポイグニグモード	750~780	6時間	—	—	—	6時間	0.53	0.19	α
比較例 2	遷移モード	750~780	2時間15分	—	—	—	2時間15分	5.0	0.68	α+γ
比較例 3	遷移モード	650~680	2時間	—	—	—	2時間	14.6	1.75	γ
本発明例 1	ポイグニグモード	750~780	10分間	遷移モード	750~780	2時間50分※1	3時間	3.5	0.63	α
本発明例 2	ポイグニグモード	650~680	10分間	遷移モード	650~680	2時間50分※1	3時間	5.4	0.97	α+γ
本発明例 3	遷移モード	750~780	10分間	遷移モード	750~780	2時間50分	3時間	4.8	0.86	α
本発明例 4	遷移モード	880~900	10分間	遷移モード	650~680	2時間50分	3時間	10.0	1.8	α

※ 1 成膜中期以降の成膜時間には、ポイグニグモードから遷移モードへの移行時間が含まれる

※ 2 (アルミナ膜厚) / (全成膜時間)

表 1 より次のように考察することができる。即ち、比較例 1 は、放電状態をポイズニングモードのみとして成膜を行ったものである。この場合、 $\alpha$  型主体のアルミナ皮膜を形成することはできるが、成膜速度が非常に遅く実用的でないことがわかる。

また比較例 2 および比較例 3 は、放電状態を遷移モードで一定とし、基板温度を比較例 2 では比較例 1 と同様の 750 ~ 780 °C で成膜し、比較例 3 では比較的低温の 650 ~ 680 °C で成膜したものである。比較例 2 および比較例 3 はいずれも遷移モードで成膜を行っているので、比較例 1 の場合より約 10 倍の速度で成膜することができている。しかし得られたアルミナ皮膜は、比較例 2 では  $\alpha$  型と  $\gamma$  型とが混合した結晶構造となり（ $\alpha$  型結晶構造のアルミナを代表する X 線回折ピークとして  $2\theta = 25.5761^\circ$  のピーク強度  $I_\alpha$  を選択し、 $\gamma$  型結晶構造のアルミナを代表する X 線回折ピークとして  $2\theta = 19.4502^\circ$  のピーク強度  $I_\gamma$  を選択したときの、 $I_\alpha / I_\gamma$  値の大きさが 6.8）、比較例 2 よりも低い基板温度で成膜を行った比較例 3 では  $\gamma$  型結晶構造のみのアルミナしか形成されていない。

これらの結果より、放電状態を遷移モードにして行う成膜は、ポイズニングモードで行う場合より成膜速度を高めることができるが、得られるアルミナ皮膜の結晶構造は、ポイズニングモードのときより  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが形成されにくく、成膜時の基板温度が低下するとその傾向がより顕著になることがわかる。

これらに対し、以下に示す本発明の方法で成膜を行えば、

$\alpha$  型結晶構造のアルミナが効率よく形成されることを確認できる。

即ち本発明例 1 は、成膜初期のみポイズニングモードで成膜し、その後、遷移モードに放電状態を切り替えて成膜を行ったものである。本発明例 1 での成膜速度は、前記比較例 1 に比べて著しく速く、前記比較例 2 や比較例 3 とほぼ同じ速度で成膜を行っているが、前記比較例 2 や比較例 3 と異なり、 $\alpha$  型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜が得られている。

また本発明例 2 は、全成膜期間を通して本発明例 1 よりも低温域で成膜を行ったものである。放電状態を遷移モードのみとし、本発明例 2 と同温度域で成膜した比較例 3 では、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナは全く形成されず、 $\gamma$  型のみしか形成されなかったのに対し、本発明例 2 では、若干  $\gamma$  型が形成されているものの（前記  $2\theta = 19.4502^\circ$  のピークは検出されなかったが、 $\gamma$  型結晶構造を示すその他のピーク有り）、 $\alpha$  型主体のアルミナが形成されていることがわかる。これら本発明例 1 および本発明例 2 の結果より、成膜初期にポイズニングモードで下地として  $\alpha$  型のアルミナ結晶核を形成すれば、その後、遷移モードで成膜を行ったときでも、 $\alpha$  型が形成されやすいことがわかる。

本発明例 3 は、成膜初期のみ、酸素流量と放電電圧を調節して放電電力を下げ、成膜速度を  $0.5 \text{ nm/min}$  程度として 10 分間成膜し、その後の成膜は、放電電力を上げて、成膜速度を  $5 \text{ nm/min}$  程度で行ったものであり、全成膜期間での放電状態は遷移モードとしている。比較例 2 では、放電状態を遷移モードとしかつ成膜速度を  $5.0 \text{ nm/min}$

nとした場合に $\gamma$ 型の混合したアルミナ皮膜が形成されているのに対し、本発明例3では、成膜を遷移モードで行った場合でも、成膜初期のみ成膜速度を低下させて成膜することで、下地として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが形成され、その後成膜速度を速めても、 $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜を形成できることが分かる。

本発明例4は、本発明例3の場合よりも成膜初期の基材温度を高めにして成膜を行い、成膜中期以降の基板温度を本発明例3よりも低温域で行ったものであるが、この場合も、初期に高温で成膜したときに $\alpha$ 型のアルミナ結晶核が形成され、その後、基板温度を下げて成膜を行った場合でも、 $\alpha$ 型のアルミナが選択的に形成され、 $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜が形成されている。

#### <第1の態様における方法(III)に関する実施例>

実施には、サイズが $12.7\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ で超硬合金製の基材を、鏡面研磨( $Ra = 0.02\text{ }\mu\text{m}$ 程度)し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄して乾燥させた後、予めアーカイオンプレティング法でCrN皮膜を形成したものをを用いた。

本実施例では、上記CrN皮膜の酸化および $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜の形成を、前記図7に示す如く、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ、基材回転機構等を備えた真空成膜装置[(株)神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機]を用いて、次の様にして行った。

即ち、試料(CrN皮膜の被覆された超硬合金製基材)2を装置1内の回転テーブル3上の遊星回転治具(基材ホル

ダ) 4 にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、基板温度が 750℃となるまでヒータ 5 で試料を加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置 1 内に酸素ガスを導入し、試料表面の CrN 皮膜を酸化して、 $\alpha$  型主体アルミナ皮膜形成用の基板とした。

次に、 $\alpha$  型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を前記酸化層上に形成した。該アルミナ皮膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、図 7 に示したスパッタリングカソード 6 にアルミニウム金属ターゲットを装着した後、2 台のスパッタリングカソード 6 を用い、パルス DC スパッタリング法で行った。また放電電力は、1 台のスパッタリングカソード 6 につき約 2 ~ 3 . 2 kW とした。また成膜中、Ar ガス流量は 120 sccm で一定とし、酸素ガス流量および放電電圧は、所定の放電状態となるよう適宜調節した。即ち成膜中は、所定の放電状態とすべく、ターゲットのスパッタリング表面から約 20 mm 離れて位置するプラズマ発光分光分析装置で蒸発ガスの分析を行い、アルミニウムと酸素の発光強度を目安として放電電圧を調節した。また成膜は、前記図 7 に示すように回転テーブル 3 および遊星回転治具 (基材ホルダ) 4 を回転させながら行った。

本実施例の比較例 1 1 として、前記実施例 1 における本発明例 1 と同様にして成膜を行った。即ち、成膜初期段階は、放電状態をポイズニングモードとし、かつ基板温度を 750℃に保持して 10 分間の成膜を行った。そしてその後に、基板温度はそのままとし、放電状態のみ遷移モードに変更して成膜を 2 時間 50 分を行った。尚、この比較例 1 1 の全成膜

工程では、基板にバイアス電圧を印加せずに成膜を行った。

前記実施例の実験結果に基づき、遷移モードとするための実施条件のなかでも、より高速で成膜できる条件に設定して成膜を行ったため、この方法（III）に関する実施例では、約  
5 2  $\mu\text{m}$  のアルミナ皮膜を全成膜時間 3 時間で形成できた。

得られた皮膜の結晶構造を上記実施例 1 と同様に薄膜 X 線回折で調べたところ、 $\alpha$  型アルミナの単相であることを確認した。またナノインデンテーション法で確認した皮膜硬さは 22 GPa であった。

10 尚、上記ナノインデンテーションによる硬度の測定方法は次の通りである。即ち、皮膜の表面を研磨後に、エリオニクス社製の装置「ENT-1100a」を用いて、ベルコビッチ圧子を用い、30～200 mN の間の 5 水準の異なる荷重をかけて、荷重－押込み深さ特性を測定した。そして皮膜硬  
15 さを、Sawa らが「J.Mater.Res.」(16,2001,p.3084-3096) で提案した方法を用い、フレームコンプライアンスと押込み深さを補正する計算を行って求めた。

比較例 12 は、上記比較例 11 の全成膜工程において、絶対値 300 V の負のバイアス電圧を印加して成膜を行ったものである。得られた皮膜の硬度を上記ナノインデンテーション法で確認したところ、27 GPa とバイアス電圧を印加し  
20 なかった比較例 11 より高硬度のものが得られた。しかし薄膜 X 線回折で皮膜の結晶構造を調べたところ、 $\alpha$  型主体であるが  $\gamma$  型のアルミナの混入も確認された。

25 本発明例 11 は、次の様にして成膜を行ったものである。即ち、成膜初期段階として、放電状態をポイズニングモード

に維持して、基板温度 750℃で10分間の成膜を行った後、放電状態を遷移モードに移行させて30分間の成膜を行った。以上の工程はバイアスを印加せずに行った。その後、前記条件を維持したまま絶対値300Vの負のバイアス電圧を印加して2時間20分の成膜を行った。全成膜時間は3時間であり、得られたアルミナ皮膜の厚さは約1.8μmであった。

この本発明例11で得られた皮膜の結晶構造を薄膜X線回折法で確認したところ、α型結晶構造のアルミナ単相であった。また、上記ナノインデンテーション法でアルミナ皮膜の硬度を測定したところ、26GPaとバイアス電圧を印加しなかった比較例11より高硬度のものが得られた。

これらの結果から、成膜初期にはバイアス電圧を印加せず、成膜途中からバイアス電圧を印加すれば、硬度の高いα型結晶構造のアルミナ皮膜が得られることがわかる。

#### <第2の態様に関する実施例>

実施には、サイズが12.7mm×12.7mm×5mmで超硬合金製の基材を、鏡面研磨(Ra=0.02μm程度)し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄して乾燥させた後、予めアーキイオンプレーティング法でCrN皮膜を形成したものを用いた。

本実施例では、上記CrN皮膜の酸化およびα型主体アルミナ皮膜の形成を、図7に示す如く、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒータ、基材回転機構等を備えた真空成膜装置[(株)神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機]を用いて、次の様にして行った。

即ち、試料(CrN皮膜の被覆された超硬合金製基材)2

を装置 1 内の回転テーブル 3 上に設けた遊星回転治具（基材ホルダ）4 にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、ヒータ 5 で試料を 750～780℃となるまで加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置 1 内に酸素ガスを導入し、試料表面の CrN 皮膜を酸化して、 $\alpha$ 型主体アルミナ皮膜形成用の基板とした。

次に、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜を前記酸化層上に形成した。成膜に用いる図 7 に示す装置は、回転テーブル 3 が回転し、その上に配置された遊星回転治具（基材ホルダ）4 も回転することにより、遊星回転治具（基材ホルダ）4 が自転しながら公転するしくみとなっており、回転テーブル 3 のみを回転させて成膜する場合には、スパッタリングカソード 6 と対面するように基材 2 を遊星回転治具（基材ホルダ）4 に固定し、遊星回転治具（基材ホルダ）4 の回転を止めて成膜を行った。

該アルミナ皮膜の形成は、図 7 に示すスパッタリングカソード 6 にアルミニウム金属ターゲットを装着した後、アルゴンと酸化性ガス含有雰囲気中で、パルス DC スパッタリング法で行った。尚、本実施例では、図 7 に示す 2 台のスパッタリングカソード 6 のうちいずれか 1 台を用いて成膜した。また断続的な成膜を行う場合の 1 回あたりの成膜膜厚や成膜時間等は、上記回転テーブル 3 や遊星回転治具（基材ホルダ）4 の回転数や放電電力を制御して調節した。

上記スパッタリングカソード 6 に与える放電電力は、約 3 kW とし、Ar ガス流量は 120 sccm で一定とし、酸素ガス流量および放電電圧は、放電状態がいわゆる遷移モード



となるよう適宜調節した。即ち成膜中は、所定の放電状態とすべく、アルミニウム原子の蒸発するターゲット面から約 20 mm 位置のガス組成を、プラズマ発光分光法でアルミニウムと酸素の発光強度を目安として測定し、その結果をもとに放電電圧を調節した。

加熱は、センターヒータ 5 および装置壁面ヒータ 5 を用いて行い、成膜時の基板温度が約 750 ～ 780 °C の範囲内となるようにした。回転テーブル 3 の回転や遊星回転治具（基材ホルダ）4 の回転の有無および回転数、および成膜時間は表 2 に示す通りである。前記表 2 に示す断続的に成膜した場合の 1 回あたりの成膜膜厚は、回転テーブル 3 のみ回転させた場合には、得られたアルミナ皮膜厚、前記成膜時間および回転数から算出した。

尚、回転テーブル 3 の回転および遊星回転治具（基材ホルダ）4 の回転を同時に行った場合、遊星回転治具（基材ホルダ）4 は 1 つのターゲット前の成膜領域通過中に約 1 回転するが、該遊星回転治具（基材ホルダ）4 の 1 箇所固定された基材への成膜は、このターゲット前（成膜領域）を通過するタイミングにより、1 回のみ行われる場合と、2 回に分けて行われる場合 [成膜領域に入った直後に成膜された後、遊星回転治具（基材ホルダ）4 の回転でターゲットと非対面位置に移動し、その後、成膜領域を出る直前に再度成膜されるといった場合] 等に分かれる。この様に回転テーブル 3 の回転および遊星回転治具（基材ホルダ）4 の回転を同時に行った場合の 1 回あたりの成膜膜厚は、1 回で成膜したとき、2 回に分かれたときの成膜前半または成膜後半のうち、1 回で

成膜したときが最も厚くなることから、この値を表 2 に示している。

後述するように本発明例 6 では、成膜途中で回転テーブル 3 の回転数を変化させて 1 回あたりの成膜膜厚を増加させた。

5 この様にして形成されたアルミナ皮膜の膜厚を、シリコン基板上で段差を測定して求めた。また、形成された積層皮膜の表面を薄膜 X 線回折装置で分析し、最表面皮膜として形成されたアルミナ皮膜の結晶構造を特定した。即ち、X 線回折測定結果から、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナを代表する X 線回折  
10 ピークとして  $2\theta = 25.5761 (^{\circ})$  のピーク強度  $I_{\alpha}$  を選択し、 $\gamma$  型結晶構造のアルミナを代表する X 線回折ピークとして  $2\theta = 19.4502 (^{\circ})$  のピーク強度  $I_{\gamma}$  を選択し、この強度比： $I_{\alpha} / I_{\gamma}$  値の大きさから、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成の程度を評価した。これらの結果を表 2 に併記する。

15

表 2

	回転テーブルの回転		遊星回転治具の回転		1回あたりの 成膜量 (nm)	成膜時間	アルミナ膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	アルミナ膜の 結晶構造	
	回転数 (rpm)	なし (ターゲットと基材が静止対向)	回転数 (rpm)					$I\alpha/I\gamma$	
比較例 1		なし			—	2 時間	0.7	$\alpha$ ピーク検出されず <sup>※2</sup>	$\gamma$
比較例 2	あり	1	なし	—	7.5	3 時間	1.35	0.96	$\alpha+\gamma$
本発明例 1	あり	3	なし	—	3.1	3 時間	1.7	2.0	$\alpha+\gamma$
本発明例 2	あり	6	なし	—	1.5	3 時間	1.65	15.5	$\alpha+\gamma$
本発明例 3	あり	10	なし	—	0.96	3 時間	1.73	$\gamma$ ピーク検出されず <sup>※3</sup>	$\alpha$
本発明例 4	あり	3	あり	20	$1.9 \geq$	3 時間	1	10.4	$\alpha+\gamma$
本発明例 5	あり	6	あり	40	$0.68 \geq$	3 時間	0.74	$\gamma$ ピーク検出されず <sup>※3</sup>	$\alpha$
本発明例 6	あり	$6 \rightarrow 3$ <sup>※1</sup>	なし	—	$1.5 \rightarrow 3.3$ <sup>※</sup>	3 時間	1.72	9.5	$\alpha+\gamma$

※1 成膜開始から 60 分後に回転数変更

※2  $2\theta = 25.5761^\circ$  のピーク検出されず※3  $2\theta = 19.4502^\circ$  のピーク検出されず

表 2 から次のように考察することができる。比較例 1 は、  
回転テーブル 3 および遊星回転治具（基材ホルダ） 4 の回転  
を止めて、スパッタリングカソード 6 と基材 2 を静止対向さ  
せて連続的に成膜したものである。この場合、得られたアル  
ミナ皮膜は  $\gamma$  型結晶構造のみからなるものとなった。

比較例 2 は、前記図 7 に示す装置で回転テーブル 3 のみ回  
転させて成膜したものである。この場合、比較例 1 と異なり、  
回転させながら成膜を行っているため、得られたアルミナ皮  
膜は、比較例 1 の場合よりも  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが多く  
形成していることを確認できる。しかし、1 回あたりの成膜  
膜厚が本発明で規定する上限を超えているため、 $\gamma$  型結晶構  
造の占有率が高くなる結果となった。

本発明例 1 ～ 3 は、前記図 7 に示す装置で回転テーブル 3  
のみを回転させたものであり、1 回あたりの成膜膜厚が本発  
明範囲内となるよう、回転テーブルの回転数を調節している。  
本発明例 1, 2, 3 の順に回転数を増加させ、1 回あたりの  
成膜膜厚を減少させて成膜を行った。

これらの結果から、1 回あたりの成膜膜厚が少ないほど、  
 $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜が形成しやすく、本発明で規定  
する通り、1 回あたりの成膜膜厚を 5 nm 以下とすれば、 $\alpha$   
型結晶構造が主体のアルミナ皮膜を成形できることがわかる。  
また、1 回あたりの成膜膜厚を好ましくは 2 nm 以下にする  
と、より  $\alpha$  型結晶構造の比率を増加させることができ、更に  
好ましくは 1 回あたりの成膜膜厚を 1 nm 以下とすれば、ほ  
ぼ  $\alpha$  型結晶構造のみからなるアルミナ皮膜を形成できること  
がわかる。

本発明例 4 および 5 は、前記図 7 に示す装置で回転テーブル 3 と遊星回転治具（基材ホルダ） 4 を共に回転させた例であり、本発明例 5 では、本発明例 4 よりも、回転テーブル 3 および遊星回転治具（基材ホルダ） 4 の回転数を増加させている。これら本発明例 4 および 5 の結果より、回転テーブル 3 および遊星回転治具（基材ホルダ） 4 の回転数を増加させて、1 回あたりの成膜膜厚を減少させた方が  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ皮膜が形成しやすいことがわかる。

また、回転テーブル 3 の回転数が同じである本発明例 1 と本発明例 4、本発明例 2 と本発明例 5 を比較すると、回転テーブル 3 と遊星回転治具（基材ホルダ） 4 をともに回転させ、基材 2 の自転・公転を行うほうが、 $\alpha$  型結晶構造の比率が著しく増加し、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜が得られやすいことがわかる。

これは、本発明例 4 および 5 のように基材を自転・公転させると、基材 2 が公転してスパッタリングカソード 6 と対面位置にきたときでも、基材 2 は更に回転しているので、基材 2 を公転させたただけの場合よりも 1 回あたりの成膜時間が短くなる。その結果、1 回あたりの成膜膜厚が少なくなり、かつ十分に酸化性ガス含有雰囲気曝されやすくなるので、 $\alpha$  型結晶構造が形成しやすいためと考えられる。

本発明例 6 は、前記図 7 に示す装置で回転テーブル 3 のみを回転させた例であり、成膜開始から 60 分経過後に、回転テーブル 3 の回転数を 6 r p m から 3 r p m に低下させて、1 回あたりの成膜膜厚を増加させた。全成膜工程で回転テーブル 3 の回転数を 3 r p m とした本発明例 1 と比較すると、

成膜初期のみ回転数を高めることによって、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ皮膜の形成が促進されることがわかる。

この様な機構は、成膜初期に回転数を高めて1回あたりの形成量の少ない成膜を行うことで、ほぼ $\alpha$ 型結晶構造のみからなるアルミナ下地層が形成され、その後に1回あたりの成膜膜厚を増加させて成膜を続けた場合にも、既に形成されている $\alpha$ 型構造の結晶核をペースとして引き続き $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長しやすいためと考えられる。

#### 10 産業上の利用可能性

本発明によれば、耐熱性に優れた $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を、基材や装置等に熱的負荷をかけることなく、効率よく形成することができる。この様な $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法の実現により、従来よりも耐摩耗性および耐熱性に優れた切削工具等を量産的に提供できる。また、硬度のより高い $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜を形成することができ、更に耐摩耗性および耐熱性に優れた切削工具等を提供できる。

特に上記の通り断続的に成膜する方法を採用すれば、上記アルミナ皮膜を、基材や装置等にかける熱的負荷の小さい800℃以下の比較低温域において、効率よく形成することができる。

## 請求の範囲

1. 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、成膜初期段階として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むことを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。
2. 前記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高速成膜条件に切り替えて成膜を行う請求項1に記載の製造方法。
3. 前記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、低温条件に切り替えて成膜を行う請求項1に記載の製造方法。
4. 成膜初期に、放電状態をポイズニングモードにして成膜した後、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する請求項1に記載の製造方法。
5. 成膜初期に、 $1\text{ nm/min}$ 以下の成膜速度で成膜した後、 $3\text{ nm/min}$ 以上の成膜速度で成膜する請求項1に記載の製造方法。
6. 成膜初期に、基板温度を $800^\circ\text{C}$ を下回らない温度にして成膜した後、該基材温度を $650\sim 750^\circ\text{C}$ に下げて成膜する請求項1に記載の製造方法。
7. 前記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高硬度皮膜の形成可能な条件に切り替えて成膜を行う請求項1に記載の製造方法。
8. 前記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜し

た後、絶対値のより大きな負のバイアス電圧を印加して成膜を行う請求項 1 に記載の製造方法。

9. 成膜初期に、絶対値 100 V 以下の負のバイアス電圧を基板に印加して成膜した後、負のバイアス電圧を絶対値 20

5 0 V 以上にして成膜する請求項 1 に記載の製造方法。

10. 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、1 回あたりの成膜膜厚を 5 nm 以下として断続的に複数回成膜することを特徴とする  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

11. 成膜初期は 1 回あたりの成膜膜厚を 2 nm 以下とし、成膜中期以降は 1 回あたりの膜厚を成膜初期の膜厚より厚く形成する請求項 10 に記載の製造方法。

12. 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに  
15 当たり、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して回転テーブルを設置するとともに、該回転テーブルに基材を固定して、該回転テーブルを回転させながら、1 回あたりの成膜膜厚を 5 nm 以下として、該基板上にアルミ  
20 ナ皮膜を断続的に複数回形成することを特徴とする  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

13. 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに  
25 当たり、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して回転テーブルを設置するとともに、該回転テーブルに遊星回転治具を配置し、該遊星回転治具に基板を固定し



て、回転テーブルおよび遊星回転治具を回転させながら、1回あたりの成膜膜厚を5 nm以下として該基板上にアルミナ皮膜を断続的に複数回形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。

- 5 14. 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ皮膜を形成するに当たり、アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して回転テーブルを設置し、該回転テーブルに遊星回転治具を配置するとともに、該遊星回転治具に回転部材を取り付け、該回転部材に基材を固定して、回転テーブル、遊星回転治具および回転部材を回転させながら、1回あたりの成膜膜厚を5 nm以下として該基板上にアルミナ皮膜を断続的に複数回形成することを特徴とする $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ皮膜の製造方法。
- 10 15. 前記回転テーブル、遊星回転治具、または回転部材の回転数を調節して断続的な成膜周期を制御する請求項12～14のいずれかに記載の製造方法。
16. 前記回転テーブルの回転数を3 rpm以上とする請求項12～14のいずれかに記載の製造方法。
- 20 17. 前記遊星回転治具の回転数を20 rpm以上とする請求項13または14に記載の製造方法。
18. アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に対峙して設けられた基材を、スパッタリング方向を横切るように往復動させながら、基板上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する請求項10に記載の製造方法。
- 25 19. アルミニウム金属ターゲットのスパッタリング方向に

対峙して基材を配置すると共に、アルミニウム金属ターゲットと基材との間にシャッターを設け、該シャッターを開閉させることにより、基板上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する請求項 10 に記載の製造方法。

- 5 20. アルミニウム金属ターゲットのスputタリング方向に対峙して設けられた基材に対し、アルミニウム金属ターゲットを断続的にスputタリングすることにより、基板上にアルミナ皮膜を断続的に成膜する請求項 10 に記載の製造方法。

図 1

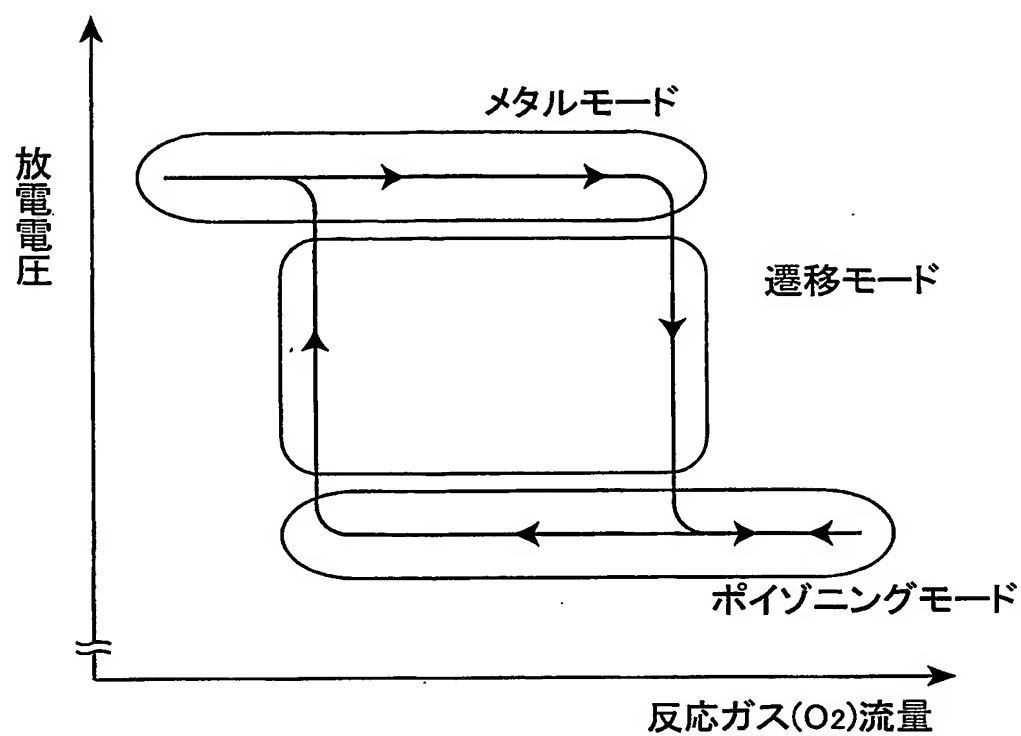


図 2

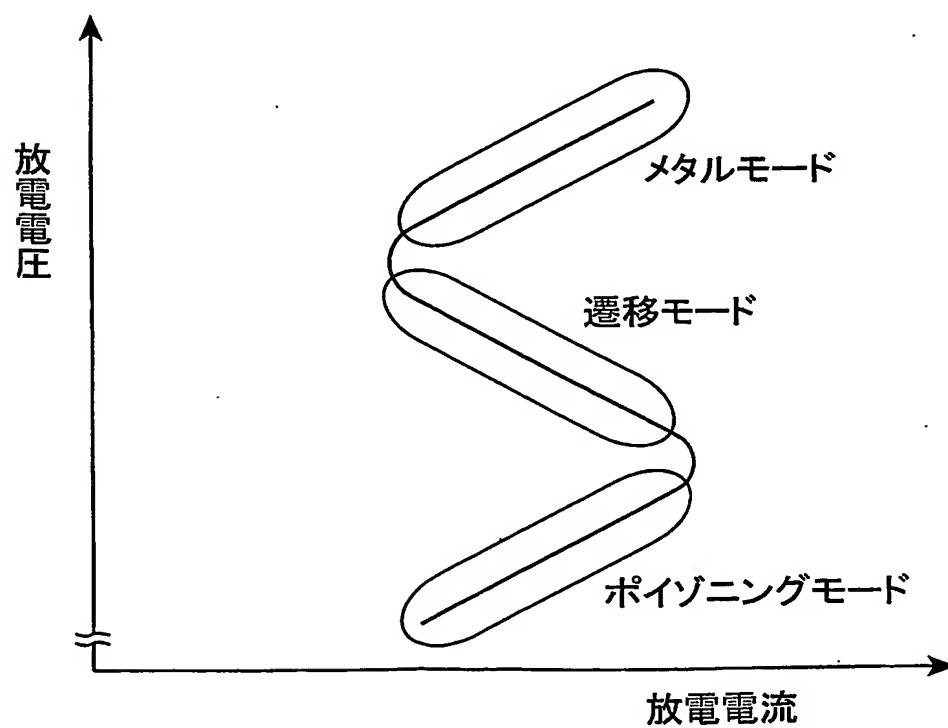


図 3

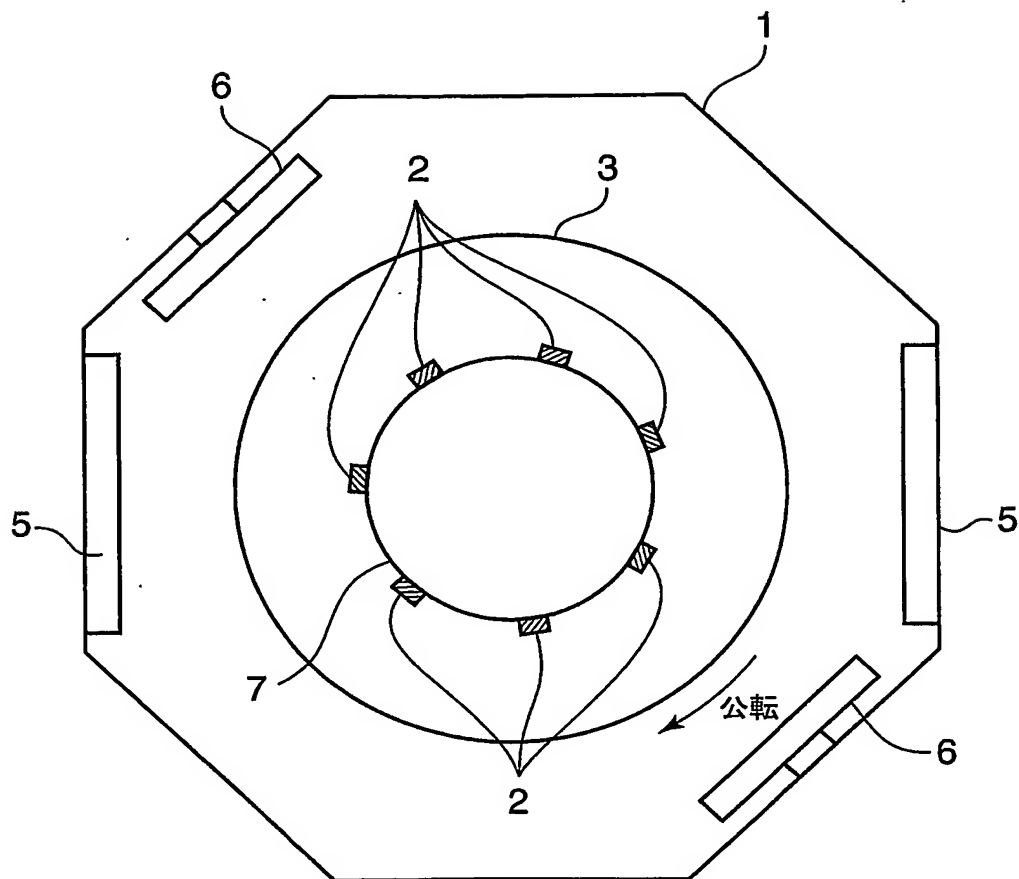


図 4

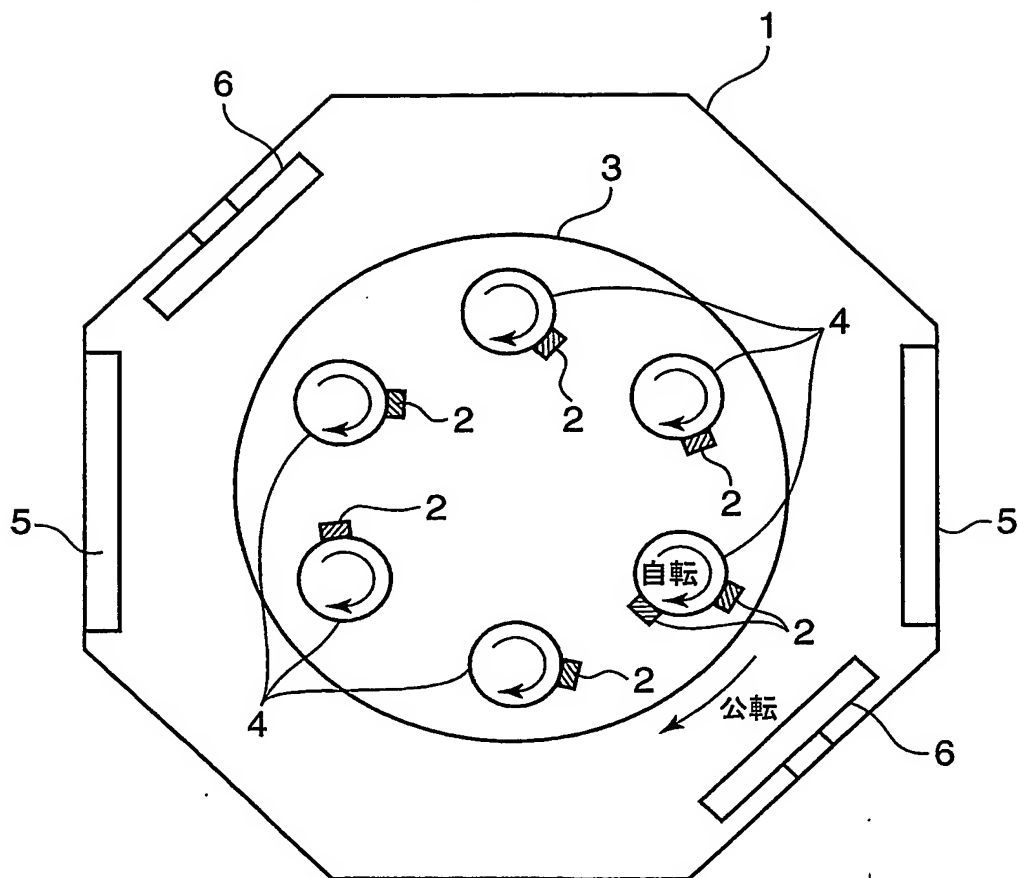


図 5

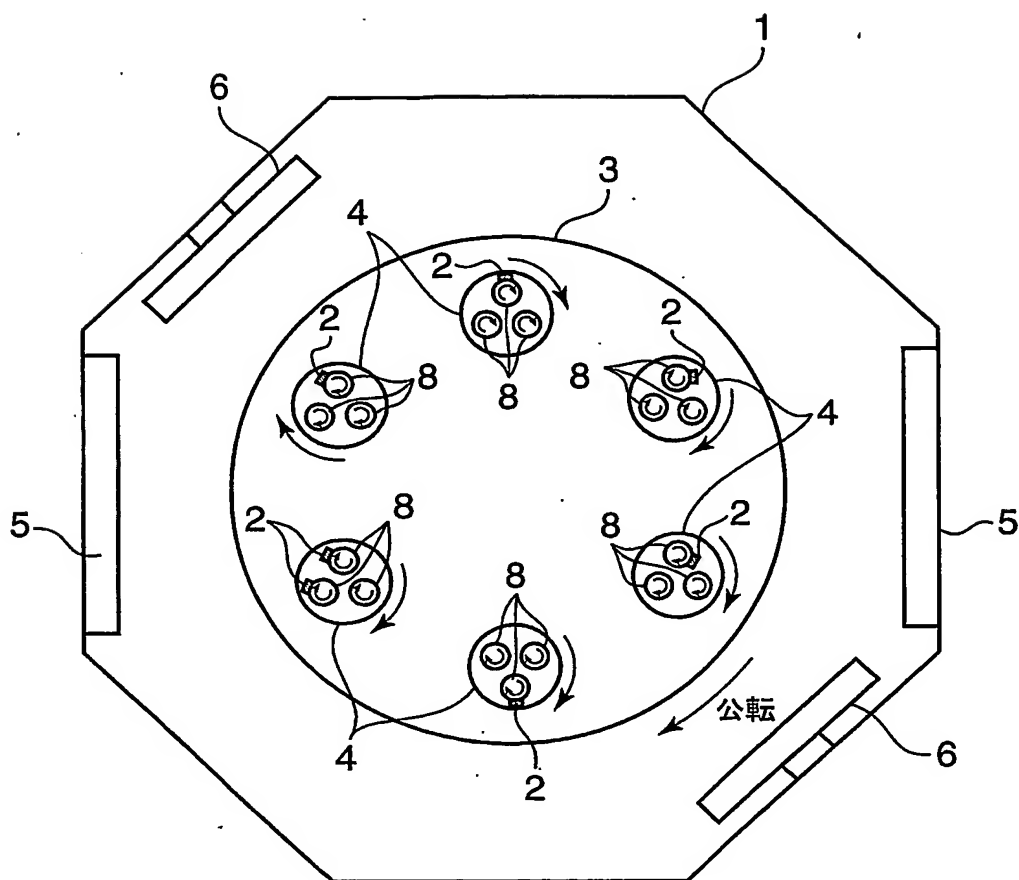


図 6

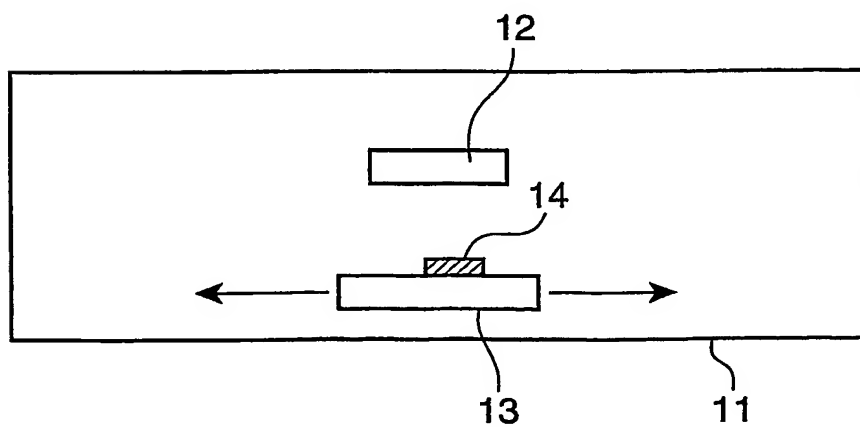
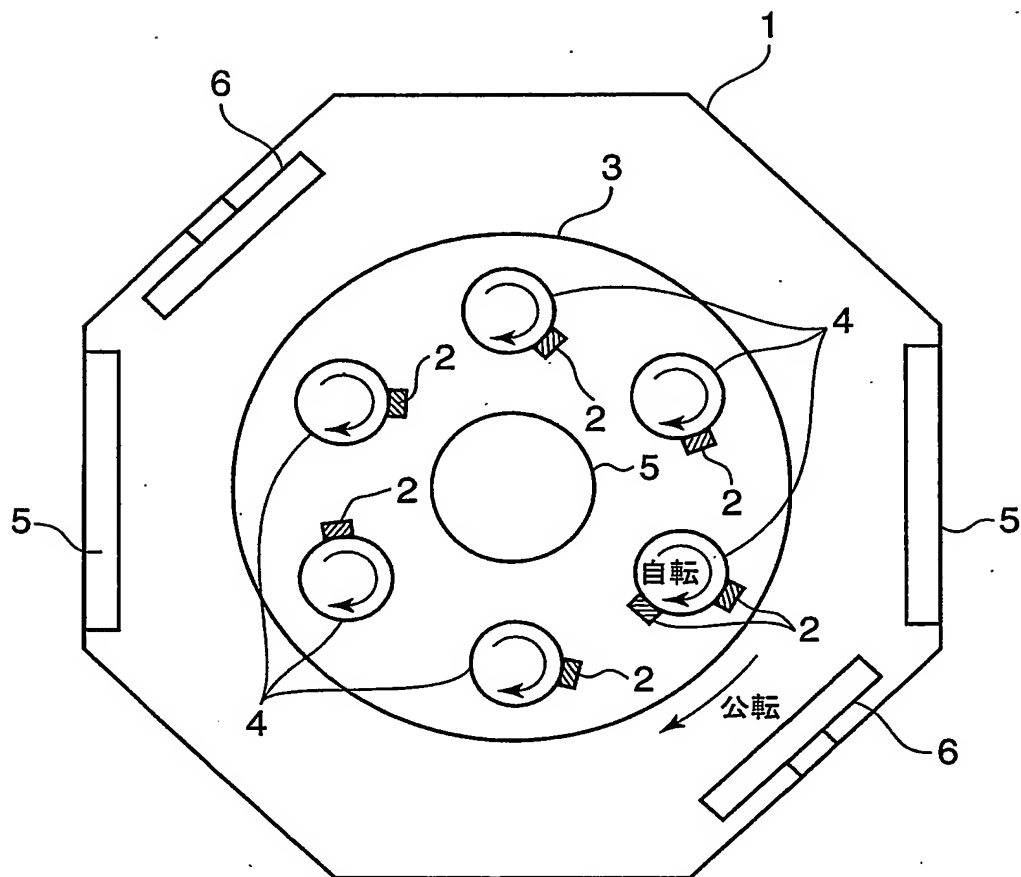


図 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/10115

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/08, 14/34, B23B27/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/00-14/56, B23B27/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L(IC=C23C-014/34 and C23C-014/08 reactive]

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-212719 A (Tomonobu HATA), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. Nos. [0021], [0022]; Fig. 7 (Family: none)	10-20
Y	JP 2001-234338 A (Kabushiki Kaisha Shinkuron), 31 August, 2001 (31.08.01), Claims; Par. Nos. [0076], [0081], [0082]; Fig. 1 (Family: none)	10-20
A	JP 2001-342556 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 14 December, 2001 (14.12.01), Full descriptions (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 November, 2003 (07.11.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10115

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-335917 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 07 December, 2001 (07.12.01), Full descriptions (Family: none)	1-9
A	WO 00/68452 A1 (SANDVIK AB), 16 November, 2000 (16.11.00), Full descriptions & JP 2002-544379 A full descriptions	1-9
A	US 5292417 A (Balzers AG.), 08 March, 1994 (08.03.94), Full descriptions & JP 6-128742 A full descriptions	1-9
A	US 6217720 B1 (National Research Council of Canada), 17 April, 2001 (17.04.01), Full descriptions & JP 10-330934 A full descriptions	1-20
A	US 5693417 A (Fraunhofer-Gesellschaft), 02 December, 1997 (02.12.97), Full descriptions & EP 744473 A1 full descriptions	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/08, 14/34  
B23B27/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/00-14/56  
B23B27/14

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L [IC=C23C-014/34 and C23C-014/08 reactive]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-212719 A (畑 朋延) 2002. 07. 31, 特許請求の範囲, 段落番号21, 22, 図7 (ファミリーなし)	10-20
Y	JP 2001-234338 A (株式会社シンクロン) 2001. 08. 31, 特許請求の範囲, 段落番号76, 81, 8 2, 図1 (ファミリーなし)	10-20
A	JP 2001-342556 A (経済産業省産業技術総合研究 所長) 2001. 12. 14, 明細書全文	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.2003

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機



4G

9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	
A	JP 2001-335917 A (工業技術院長) 2001. 12. 07, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 00/68452 A1 (SANDVIK AB) 2000. 11. 16, 明細書全文& JP 2002-544379 A 明細書全文	1-9
A	US 5292417 A (Balzers Aktiengesellschaft) 1994. 03. 08, 明細書全文& JP 6-128742 A 明細書全文	1-9
A	US 6217720 B1 (National Research Council of Canada) 2001. 04. 17, 明細書全文& JP 10-330934 A 明細書全文	1-20
A	US 5693417 A (Fraunhofer-Gesellschaft) 1997. 12. 02, 明細書全文& EP 744473 A1 明細書全文	1-9